



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08027411 A**(43) Date of publication of application: **30 . 01 . 96**

(51) Int. Cl.

C09D133/04
C09D135/00
C09D183/04

(21) Application number: **07016160**(22) Date of filing: **02 . 02 . 95**(30) Priority: **09 . 05 . 94 JP 06 95236**(71) Applicant: **NIPPON PAINT CO LTD**(72) Inventor: **EKUSA HISAFUMI**
HAGIWARA KOICHI(54) **PAINT COMPOSITION AND COATING FILM FORMATION**

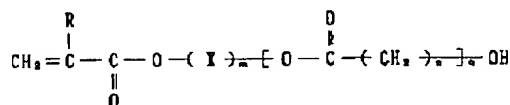
COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

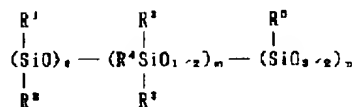
PURPOSE: To obtain a paint composition containing a curing resin composition consisting of a polymer having carboxyl groups and carboxylic acid ester groups, a polymer having hydroxyl groups and epoxy groups, etc., and an oxy- acid, having characteristics for acid-rain resistant paint and excellent in storage stability.

CONSTITUTION: This paint composition is obtained by compounding (A) 100pts. wt. of a curing resin composition containing (i) 20-60wt.% of polymer obtained by reacting a 1-12C monoalcohol with a copolymer of an acid anhydride- containing monomer and having carboxyl groups and carboxylic acid ester groups, (ii) 30-60wt.% of a polymer obtained by copolymerizing a hydroxyl group-containing monomer of formula I [R is H or CH₃; X is a (hydroxy)alkyl; m=2-8; n=3-7] with an epoxy group-containing monomer, etc.; and optionally (iii) a polymer having OH and COOH and/or a silicone polymer obtained by reacting a compound of formula II (R¹ is CH₃, C₆H₅, etc.; R₂ and R₃ are each CH₃, C₆H₅,

C₃H₆OH, etc.; R⁴ is C₃H₆OH, etc.; R⁵ is CH₃, C₆H₅, etc.; 1=1-20; m=2-4; n=0-2) with an acid anhydride, with (B) 0.1-6 pts.wt. of an oxy-acid.



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27411

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/04	P G G			
135/00	P F W			
183/04	P M S			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平7-16160	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月2日	(72) 発明者	江草 久文 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社東京事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-95236	(72) 発明者	萩原 興一 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社東京事業所内
(32) 優先日	平6(1994)5月9日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 塗料組成物及び塗膜形成方法

(57) 【要約】

【目的】 耐酸性雨対策における脱メラミン硬化系に塗料における塗料の貯蔵安定性を向上させる。

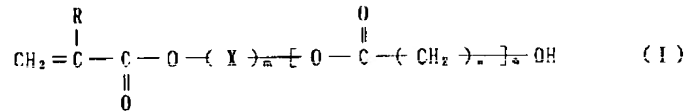
【構成】 カルボキシシル基及びカルボン酸（ハーフ）エステル基を有するポリマー／水酸基及びエポキシ基を有するポリマー、必要に応じて特定の水酸基及びカルボキシシル基を有するポリマーを含有する硬化性樹脂組成物100重量部に対してオキシ酸0.1～6重量部を含有させた塗料組成物並びにこの塗料組成物を用いた塗膜形成方法。

【効果】 オキシ酸の配合により耐酸性雨対策塗料としての基本的性能を損なわず、塗料の貯蔵安定性を改良することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [I] 下記 (A) 及び (B) 並びに必要なに応じて下記 (C) 及び／又は (D) を含有する硬化性樹脂組成物と、

(A) (i) (1) 酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー 15～40 重量%と (2) 他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー 60～85 重量%とを共重合させることにより得られる酸無水物基含有ポリマーと、 (ii) 1 *

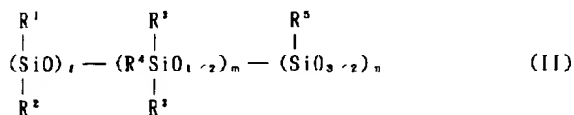


〔式中、R は水素原子またはメチル基であり、X は直鎖又は分岐のアルキル又はヒドロキシアルキル、m は 2～8 の整数であり、n は 3～7 の整数であり、q は 0～4 の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー 5～60 重量%、(ii) エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー 10～60 重量%、並びに必要なに応じて (iii) 他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー 0～85 重量%、を共重合することにより得られる、水酸基及びエポキシ基を含有するポリマー 30～60 重量% (ただし成分 (C) 及び (D) を含まない場合には、(A) 成分 100 固形分重量部に対して (B) 成分 50～250 重量部の割合) : 並びに必要なに応じて下記 (C) 及び／又は (D) の水酸基及びカルボキシル基を有するポリマー 5～50 重量% :

(C) (i) 該水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物とを水酸基／酸無水物基のモル比が 1/0.9～1/0.5 となる割合の量で混合して反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとのモノマー混合物 20～100 重量%、及び必要に応じて (ii) 共重合可能なエチレン性不飽和モノマー 0～80 重量%、を共重合させることにより得られる、水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー

(D) (i) 式 (II)

【化 2】



〔式中、R¹ はメチル、フェニルまたはフェニルエチル基であり、R² 及び R³ は、独立して、メチル、フェニル、フェニルエチル、3-ヒドロキシプロピルまたは 3-(ヒドロキシエトキシ)プロピル基であり、R⁴ はメチル、3-ヒドロキシプロピルまたは 3-(ヒドロキシエトキシ)プロピル基であり、R⁵ はメチル、フェニル、フェニルエチルまたはイソブチル基であり、l は 1～20 の整数であり、m は 2～4 の整数であり、n は 0～2 の整数である〕で示される構造を有する化合物から ※50

* ～12 個の炭素原子を含有するモノアルコールとを、酸無水物基／水酸基のモル比が 1/10～1/1 となる割合の量で反応させることにより得られる、カルボキシル基及びカルボン酸エステル基を有するポリマー 20～60 重量% (ポリマーの重量%は樹脂組成物の固形分総重量に基づく、以下、同じ) : 並びに

(B) (i) 式 (I)

【化 1】

※なる群から選択された少なくとも 1 種の、1 分子内に平均 3～12 個の水酸基を有する水酸基含有シリコーンポリマーと、(ii) 酸無水物基含有化合物とを、水酸基／酸無水物基のモル比が 1/1.0～1/0.2 となる割合の量でハーフエステル化反応させることにより得られる、水酸基及びカルボキシル基を有するシリコーンポリマー

20 [II] オキシ酸とを硬化性樹脂組成物 (I) 100 固形分重量部に対しオキシ酸 (II) 0.1～6 固形分重量部の割合で含んでなる塗料組成物。

【請求項 2】 (i) 下塗りまたは下塗り及び中塗りした基板上に水系または溶剤系ベース塗料を用いてベース塗膜を形成する工程 :

(ii) 前記ベース塗膜を硬化させずに、その上に、請求項 1 に記載の塗料組成物を塗布してクリアー塗膜を形成する工程 ; 並びに

30 (iii) 加熱することにより、前記ベース塗膜とクリアー塗膜とを硬化させる工程をこの順で実施することを特徴とする塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車用上塗り塗料およびコイルコーティング用塗料等に好適に用いることができる貯蔵安定性の良好な塗料組成物並びにこれらを用いる塗膜形成方法に関する。

【0002】

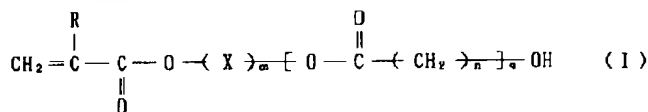
【従来の技術】 自動車の上塗り塗料として用いられるバインダーには水酸基含有ポリマーとメラミン樹脂硬化剤とを組み合わせ用いることが一般的である。しかしながら、このようなメラミン樹脂を硬化剤として用いることにより得られる硬化塗膜は一般に耐酸性に劣る。したがって、このような塗膜は近年問題となっている酸性雨により特に劣化され易く、外観上の不具合を生じる。

【0003】 メラミン樹脂を硬化剤として用いることにより得られる塗膜が耐酸性に劣るのはメラミン樹脂中のトリアジン核に起因すると考えられている。したがって、メラミン樹脂を硬化剤として用いる限り耐酸性に劣る欠点は解消されない。

【0004】このような欠点を解決するために、本発明者らは、特開平 2-45577 号公報および特開平 3-287650 号公報においてメラミン樹脂を使用しない新規な塗料組成物を提案した。同様の塗料組成物は、米国特許第 2,977,334 号（ゾフ（Zopf）ら）、同第 3399109 号（チンマーマン（Zimmerman）ら）および同第 3,528,935 号（マリオン（Marion）ら）にも開示されている。このような塗料組成物は、酸基とエポキシ基とを反応させることにより生じるエステル結合を架橋点とするので耐酸性が良好であり、自動車用上塗り塗膜として十分な耐候性も有するが、塗料の貯蔵安定性、特に 50℃ 以上での安定性が不十分であった

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した従来技術の問題を解決するものであり、その目的とするところは、貯蔵安定性が良好で、高い架橋密度を有するために耐候性、特に酸性雨に対する耐性に優れ、かつ高い伸び率を有するために耐すり傷性にも優れた塗膜を提供しうる塗料組成物並びにこれらを用いる塗膜形成方法を提*



【0008】〔式中、R は水素原子またはメチル基であり、X は直鎖又は分岐のアルキル又はヒドロキシアリル、m は 2～8 の整数であり、n は 3～7 の整数であり、q は 0～4 の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー 5～60 重量%、

(ii) エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー 10～60 重量%、並びに必要に応じて (iii) 他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー 0～85 重量%、を共重合することにより得られる、水酸基及びエポキシ基を含有するポリマー 30～60 重量%（ただし成分 (C) 及び

(D) を含まない場合には、(A) 成分 100 固形分重量部に対して (B) 成分 50～250 重量部の割合）：並びに必要に応じて下記 (C) 及び／又は (D) の水酸基及びカルボキシル基を有するポリマー 5～50 重量%：

(C)(i) 該水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物とを水酸基／酸無水物基のモル比が 1/0.9～1/0.5 となる割合の量で混合して反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとのモノマー混合物 20～100 重量%、及び必要に応じて (ii) 共重合可能なエチレン性不飽和モノマー 0～80 重量%、を共重合させることにより得られる、水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー

(D)(i) 式 (II)

【0009】

【化 4】

* 供することにある。

【0006】

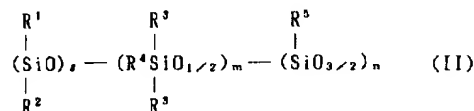
【課題を解決するための手段】本発明に従えば、〔I〕下記 (A) 及び (B) 並びに必要に応じて下記 (C) 及び／又は (D) を含有する硬化性樹脂組成物と、

(A)(i)(1) 酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー 15～40 重量%と (2) 他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー 60～85 重量%とを共重合させることにより得られる酸無水物基含有ポリマーと、(ii) 1～12 個の炭素原子を含有するモノアルコールとを、酸無水物基／水酸基のモル比が 1/1.0～1/1 となる割合の量で反応させることにより得られる、カルボキシル基及びカルボン酸エステル基を有するポリマー 20～60 重量%（ポリマーの重量%は樹脂組成物の固形分総重量に基づく、以下、同じ）：並びに

(B)(i) 式 (I)

【0007】

【化 3】



【0010】〔式中、R¹ はメチル、フェニルまたはフェニルエチル基であり、R² 及び R³ は、独立して、メチル、フェニル、フェニルエチル、3-ヒドロキシプロピルまたは 3-(ヒドロキシエトキシ)プロピル基であり、R⁴ はメチル、3-ヒドロキシプロピルまたは 3-(ヒドロキシエトキシ)プロピル基であり、R⁵ はメチル、フェニル、フェニルエチルまたはイソブチル基であり、l は 1～20 の整数であり、m は 2～4 の整数であり、n は 0～2 の整数である〕で示される構造を有する化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種の、1 分子内に平均 3～12 個の水酸基を有する水酸基含有シリコンポリマーと、(ii) 酸無水物基含有化合物とを、水酸基／酸無水物基のモル比が 1/1.0～1/0.2 となる割合の量でハーフエステル化反応させることにより得られる、水酸基及びカルボキシル基を有するシリコンポリマー

〔II〕オキシ酸とを硬化性樹脂組成物 (I) 100 固形分重量部に対しオキシ酸 (II) 0.1～6 固形分重量部の割合で含んでなる塗料組成物が提供される。

【0011】本発明に従えば、また、(i) 下塗りまたは下塗り及び中塗りした基板上に水系または溶剤系ベース塗料を用いてベース塗膜を形成する工程；

(ii) 前記ベース塗膜を硬化させずに、その上に、上記

に記載の塗料組成物を塗布してクリアー塗膜を形成する工程；並びに

(iii)加熱することにより、前記ベース塗膜とクリアー塗膜とを硬化させる工程をこの順で実施することからなる塗膜形成方法が提供される。

【0012】以下、本発明の具体的構成及びその作用効果について説明する。

〔1〕 (A) カルボキシル基及びカルボン酸エステル基を有するポリマー (ポリマーA)

本発明の硬化性樹脂組成物に用いるカルボキシル基及びカルボン酸エステル基を有するポリマー (A) は、酸無水物基含有ポリマー (a)(i) とモノアルコール (a)(ii) とを反応させることにより得られるハーフエステル基含有ポリマーである。

【0013】酸無水物基含有ポリマー (a)(i) は、酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー (a)(i)(1) 15~40重量%、好ましくは15~30重量%と他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー (a)(i)(2) 60~85重量%、好ましくは70~85重量%とを共重合させることにより得られる。酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー (a)(i)(1) の量が15重量%未満では硬化性が不足し、40重量%を超えると得られる塗膜が固くもろくなりすぎて耐候性が不足するので好ましくない。

【0014】酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー (a)(i)(1) の具体例には、無水イタコン酸、無水マレイン酸および無水シトラコン酸等が挙げられる。他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー (a)(i)(2) は酸無水物基に悪影響を与えないものであれば特に限定されず、エチレン性不飽和結合を一つ有する炭素数3~15、特に2~12のモノマーであることが好ましい。

【0015】2種以上のエチレン性不飽和モノマーを混合して他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー

(a)(i)(2) として用いることも可能である。これは樹脂同士の相溶性を向上させるのに有効だからである。好適に用いるこのようなモノマーの具体例には、エチレン性不飽和モノマーとして、スチレン、 α -メチルスチレン、p- α -ブチルスチレン等のスチレン誘導体、(メタ)アクリル酸エステル (例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸-n, i、およびt-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルおよび(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル等)、シェル社製のVeoVa-9およびVeoVa-10等が挙げられる。アクリル酸およびメタクリル酸のようなカルボキシル基を有するモノマーを用いることもできる。他の共重合可能なモノマーとしてスチレン又はその誘導体を用いる場合には、5~40重量%の量で使用するのが特に好ましい。

【0016】前記共重合は、例えばラジカル重合等の溶液重合のような公知の方法により行われ、例えば、重合温度100~150℃、重合時間3~8時間で行うことができる。開始剤としてはアゾ系またはパーオキサイド系の開始剤が好適に用いられる。連鎖移動剤のような他の添加剤を用いることもできる。得られるポリマーの数平均分子量は1500~8000、特に2000~5000であることが好ましい。数平均分子量が8000を超えるとポリマー粘度が高くなるので、高固形分の塗料組成物を調製し難くなる。数平均分子量が1500未満になると硬化性樹脂組成物の硬化性が不充分となる。得られるポリマーは1分子中に平均で少なくとも2個、好ましくは2~15個の酸無水物基を有する。1分子中に含有される酸無水物基が2個未満では、硬化性樹脂組成物の硬化性が不充分となる。15個を超えると固くもろくなりすぎ、耐候性が不足する。

【0017】次いで、得られたポリマーを、酸無水物基/水酸基のモル比が1/10~1/1、好ましくは1/8~1/1.1、より好ましくは1/1.5~1/1.3となる割合の量でモノアルコール (a)(ii) と反応させることにより、カルボキシル基及びカルボン酸エステル基を有するポリマー (A) を調製する。この割合が1/10を超えると過剰のアルコールが多すぎて硬化時にワキの原因となり、1/1未満では未反応の無水物基が残り、貯蔵安定性が悪くなる。

【0018】本発明に用いるモノアルコール (a)(ii) は、1~12個、好ましくは1~8個の炭素原子を有する低分子量化合物である。これは加熱時アルコールが揮発し酸無水物基を再生するのに良好だからである。本発明において、好適に用い得るモノアルコールには、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリルアルコールおよびプロパルギルアルコール等が挙げられる。特に好ましいものはアセトール、アリルアルコール、プロパルギルアルコールおよびメタノールである。

【0019】〔1〕 (B) 水酸基及びエポキシ基を有するポリマー (ポリマーB)

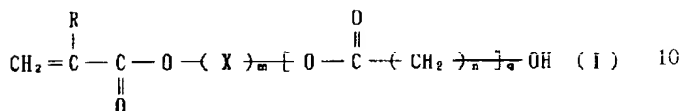
本発明の樹脂組成物に用いる水酸基及びエポキシ基を有するポリマー (B) は、1分子中にエポキシ基を平均で好ましくは2~10個、より好ましくは3~8個、および水酸基を平均で好ましくは2~12個、より好ましくは4~10個有する。また、エポキシ当量は好ましくは100~800、より好ましくは200~600であり、ヒドロキシ当量は好ましくは200~1200、より好ましくは400~1000である。エポキシ当量が上記上限より大きいと硬化性樹脂組成物の硬化性が不充分となる。また、上記下限より小さいと硬くなりすぎて

塗膜がもろくなるので好ましくない。ヒドロキシ当量が 200 未満の場合には硬化塗膜の耐水性が十分でなく、1200 を超えると硬化性が充分でないので好ましくない。

【0020】このようなポリマー (B) は、例えば式 (1)

【0021】

【化 5】



【0022】〔式中、R は水素原子またはメチル基であり、X は直鎖又は分岐のアルキル又はヒドロキシアルキル、m は 2～8 の整数であり、n は 3～7 の整数であり、q は 0～4 の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー (b)(i) 5～60 重量%、好ましくは 15～30 重量%、エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー (b)(ii) 10～60 重量%、好ましくは 15～50 重量%、および必要に応じて他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー (b)(iii) 0～85 重量%、好ましくは 10～60 重量%、を共重合することにより得ることができる。水酸基含有エチレン性不飽和モノマーが 5 重量%未満では硬化性が不足し、60 重量%を超えると相溶性が不足するので反応が十分に進行しないので好ましくない。エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマーが 10 重量%未満では硬化性が不足し、60 重量%を超えると硬くなりすぎて耐候性不足となるので好ましくない。

【0023】水酸基とエポキシ基とを有するポリマー (B) を調製するために用いることができる水酸基含有エチレン性不飽和モノマー (b)(i) の水酸基含有アルキル鎖は、その鎖長が短すぎると架橋点近傍のフレキシビリティがなくなるため硬くなりすぎ、長すぎると架橋点間分子量が大きくなりすぎる傾向にある。したがって、前記水酸基含有アルキル鎖は炭素数 4～20 であることが好ましく、4～10 であることがさらに好ましい。具体的には、(メタ) アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 6-ヒドロキシヘキシルおよびこれらの ε-カプロラクトンとの反応物、および(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの ε-カプロラクトンとの反応物のような化合物が挙げられる。このような化合物は市販されており、例えば、ダイセル化学工業(株) 社製「ブラクセル FM1」、「ブラクセル FA1」等が挙げられる。または、このような化合物は、(メタ) アクリル酸と大過剰(例えば 1.5 倍(モル)以上)のジオール(例えば、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール)をエステル化することにより調製することができる。

【0024】モノマー (b)(ii) としては、例えば、

(メタ) アクリル酸グリシジルおよび 3,4-エポキシシクロヘキサニルメチル(メタ) アクリレート等が挙げられる。その他のモノマー (c)(iii) としては、酸無水物基含有ポリマー (a)(i) を調製するために「他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー (a)(i)(2)」として上述したモノマーが挙げられる。

【0025】前記共重合は、例えばラジカル重合等の溶液重合のような公知の方法により行われ、例えば、重合温度 100～150℃及び重合時間 3～8 時間で行うことができる。開始剤としてはパーオキサイド系およびアゾ系開始剤が好適に用いられる。また、ラジカル重合開始剤は、全モノマーに対し 0.5～15 重量%の量で用いることが好ましい。上記モノマー組成物には、その他添加剤として連鎖移動剤等を加えても良い。得られるポリマーは、数平均分子量 500～8000、特に 1500～5000 とすることが好ましい。

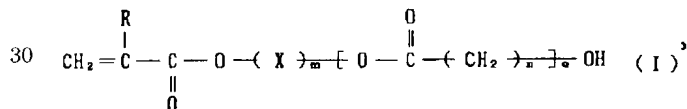
【0026】本発明に従えば、必要に応じて以下のポリマー (C) 及び/又は (D) を用いることができる。

〔I〕 (C) 水酸基及びカルボキシル基を有するポリマー (ポリマー C)

本発明の硬化性塗料組成物に用いることができる、水酸基及びカルボキシル基を有するポリマー (C) は、少なくとも 2 種類のエチレン性不飽和モノマーの共重合体である。(C)(i) カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーの混合物は、式 (1)'

【0027】

【化 6】



【0028】〔式中、R は水素原子またはメチル基であり、X は直鎖又は分岐のアルキル又はヒドロキシアルキル、m は 2～8、好ましくは 2～6 の整数であり、n は 3～7、好ましくは 3～5 の整数であり、q は 0～4、好ましくは 0～2 の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物とをハーフエステル化反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーである。このモノマーは、本発明に用いる水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー (C) においてカルボキシル基を導入するために用いられる。

【0029】本発明に用いることができる水酸基含有エチレン性不飽和モノマーの水酸基含有アルキル鎖は、その鎖長が短すぎると架橋点近傍のフレキシビリティがなくなるため硬くなりすぎ、長すぎると架橋点間分子量が大きくなりすぎるので好ましくない。したがって、水酸基含有アルキル鎖は炭素数 4～20 であることが好ましく、4～10 であることがさらに好ましい。具体的に

はポリマー (b)(i) として上述した化合物、調製法を用いることができる。

【0030】本発明に用いることができる酸無水物基含有化合物は、室温～120℃、常圧のような通常の反応条件において水酸基と反応することによりカルボキシ官能性を有する化合物であれば特に限定されない。ここでは、炭素数8～12、特に8～10を有する環状（不飽和もしくは飽和）の基を有する酸無水物基含有化合物を用いるのが、樹脂の相溶性が良好であるので好ましい。好ましい酸無水物の具体例としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸および無水トリメリット酸等が挙げられる。

【0031】水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物とのハーフエステル化の反応は通常の方法に従い、例えば室温～120℃の温度で行なうことができる。この際に、未反応の酸無水物基を残存させないために、水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを過剰の量で用いるのが好ましい。

【0032】共重合可能なエチレン性不飽和モノマー (c)(ii) として好ましいモノマー (c)(ii) は、エチレン性不飽和結合を一つ有する炭素数3～15、特に2～12のモノマーが挙げられる。さらに、水酸基含有エチレン性不飽和モノマー及びカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーを用いてもよく、この場合はポリマー (c) へ水酸基及びカルボキシル基を更に導入することができる。第2のモノマーに含有される水酸基は1級水酸基であるのが、塗料化した後、反応性が良好になるから好ましい。

【0033】前記モノマーとしては2種以上のモノマーを混合して用いることも可能である。これは樹脂同士の相溶性を向上させるのに有効だからである。好適に用いるこのようなモノマーの具体例には、エチレン性不飽和モノマーとして、スチレン、 α -メチルスチレン、p- α -ブチルスチレン、(メタ)アクリル酸エステル（例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸-n, i、およびt-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルおよび(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル等）、シェル社製のVeoVa-9およびVeoVa-10等があり、水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルおよび(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルが挙げられる。好ましくは、式〔I〕で示される水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを用いてもよい。なお酸モノマーとして(メタ)アクリル酸、イタコン酸も含むことができる。

【0034】カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとのモノマ

ー混合物 (c)(i) と、共重合可能なエチレン性不飽和モノマー (c)(ii) との重合も通常の溶液重合により実施することができる。アゾ系又はパーオキサイド系の開始剤を用いて、重合温度100～150℃及び重合時間3～8時間で重合を行うことが好ましい。その際に、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとのモノマー混合物 (c)(i) と、他のモノマー (c)(ii) とは、20～100重量%、好ましくは40～80重量%/0～80重量%、好ましくは20～60重量%の割合で共重合させる。

【0035】カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとのモノマー混合物 (c)(i) の量が20重量%より低いと硬化性が不足するので好ましくなく、また、他のモノマー量 (c)(ii) が80重量%を超える場合も官能基量が低くなりすぎ硬化性が不足するおそれがあるので好ましくない。

【0036】上記各モノマーおよびラジカル重合開始剤（ラジカル重合に通常用いられる任意の重合開始剤でよく、例えば、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる）を含むモノマー組成物をラジカル重合することにより水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー (C) を得ることができる。

【0037】重合に際しては、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとのモノマー混合物、および共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを、それぞれ独立に所定量混合してもよいが、前述のハーフエステル化工程において、式〔I〕で示される水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを過剰量で用いることを利用してもよい。

【0038】水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを、ハーフエステル化に必要な量加えて、共重合時に必要な量を過剰量として加えて酸無水物基含有化合物とハーフエステル化させることにより、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとのモノマー混合物を得ることができる。この場合には、一般に、水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物とを水酸基/酸無水物基のモル比が1/0.9～1/0.5、特に1/0.8～1/0.5となる割合の量で混合して反応させることが好ましい。このモル比が1/0.9未満では、ハーフエステル化に時間がかかりモノマーがゲル化する恐れがあり、また、前記モル比が1/0.5を超えるとカルボキシル基の量が少なくなりすぎて硬化性が不足するので好ましくない。

【0039】得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとのモノマー混合物 (c)(i) を上記と同様の方法で共重

合させるか、または必要に応じて、他のエチレン性不飽和モノマー (c)(ii) を更に用いて共重合させることにより、本発明の水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー (C) を得ることができる。このように重合を行う場合には、一般に、モノマー混合物 (c)(i) 20~100重量%、好ましくは40~80重量%とエチレン性不飽和モノマー (c)(ii) 0~80重量%、好ましくは20~60重量%とが用いられる。

【0040】モノマー混合物 (c)(i) の量が20重量%未満では硬化性が不足するので好ましくない。

【0041】このようにして、本発明の塗料組成物に用いることができる水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー (C) が得られる。このポリマーは1500~20000、特に2000~5000の数平均分子量Mnを有することが好ましい。数平均分子量が1500未満では1分子当たりの官能基数が少なくなって硬化性が不足するおそれがあり、逆に2000を超えると他の樹脂との相溶性が悪くなるおそれがある。なお、本発明で用いるポリマーの分子量はGPC法により求めたものである。また、前記ポリマーは固形分換算で25~250

mgKOH/g、特に30~200 mgKOH/gの水酸基価と50~200 mgKOH/g、特に70~180 mgKOH/g *

*の酸価とを有することが好ましい。水酸基価が25 mgKOH/g未満では硬化性が悪くなる傾向にあり、逆に250 mgKOH/gを超えると相溶性が悪くなる傾向にあるので好ましくない。酸価が50 mgKOH/g未満では硬化性が悪くなり、200 mgKOH/gを超えると未反応の酸により耐水性が悪くなる傾向にあるので好ましくない。

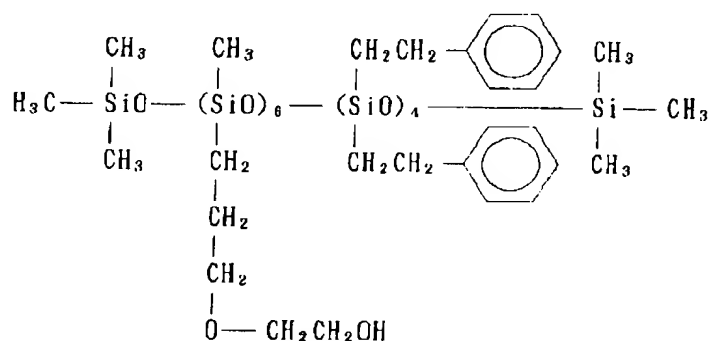
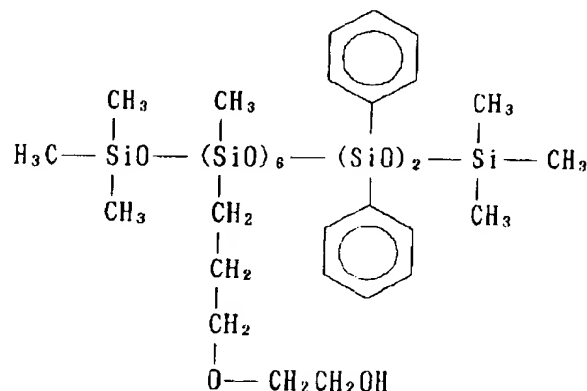
【0042】〔1〕(D) 水酸基及びカルボキシル基を有するシリコンポリマー (ポリマーD)

本発明の硬化性樹脂組成物の一成分である水酸基及びカルボキシル基を有するシリコンポリマー (D) は、水酸基含有シリコンポリマー (d)(i) と酸無水物基含有化合物 (d)(ii) とをハーフエステル化反応させることにより得ることができる。

【0043】本発明において用いることができる水酸基含有シリコンポリマー (d)(i) の製造法は、1990年有機ケイ素材料化学シンポジウム要旨集、第29~30頁に記載されている。これらの数種類は市販されており、例えば、以下の式に示す信越シリコン社製KR-2001および日本ユニカー社製NVC-Siliconeシリーズを挙げることができる。

【0044】

【化7】



【0045】この水酸基含有シリコンポリマー (d)(i) は1分子内に平均で3~12個の水酸基を有することが好ましい。水酸基含有シリコンポリマー (d)(i) 1分子に含有される平均水酸基数が3未満では硬

化性不足となり、12を超えると粘度が高くなり不揮発分が低くなるので好ましくない。

【0046】本発明に用いることができる酸無水物基含有化合物 (d)(ii) は、例えば室温~120℃及び常圧

のような通常の反応条件下において水酸基との反応によってカルボキシ官能性を提供する化合物であれば特に限定されない。本発明においては、炭素数 8~12 を有する環状（不飽和もしくは飽和）の基を有する酸無水物基含有化合物が樹脂の相溶性が良好になるので、好ましい。好ましい酸無水物基含有化合物 (d)(ii) の具体例としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸および無水トリメリット酸等が挙げられる。

【0047】水酸基含有シリコンポリマー (d)(i) と酸無水物基含有化合物 (d)(ii) とのハーフエステル化反応は通常の方法に従い、例えば、室温~120℃の温度で、30分~8時間行なわれる。120℃を超えるような激しい条件で長時間反応を行うと、ポリエステル化反応が生じることにより高分子量のシリコンポリエステルが生成する傾向にあり、このようなシリコンポリエステルは、官能基数が少なく高粘度となるので、本発明に用いるのには好ましくない。ハーフエステル化反応の反応割合は水酸基と酸無水物基とが 1/1.0~1/0.2 となる割合の量で行うことが好ましい。この割合が 1/0.2 を超えると耐水性が不良となり、1/1.0 未満では過剰の酸無水物が系内に残り、塗料組成物に用いる際に副反応を起こすので好ましくない。

【0048】このようにして得られる水酸基及びカルボキシル基を有するシリコンポリマーは、500~6000、特に 1000~4500 の範囲の数平均分子量 M_n を有することが好ましい。この数平均分子量が 6000 を超えると粘度が高くなりかつ不揮発分が低下するおそれがあり、逆に 500 未満では硬化性不足となるおそれがあるので好ましくない。なお、本発明で用いるポリマーの分子量は GPC 法により求められる。そして、この水酸基とカルボキシル基とを有するシリコンポリマーは、20~180、特に 35~150 の範囲の酸価および 2~120、特に 10~80 の範囲の水酸基価を有することが好ましい。特に、酸価が 20 未満では硬化性不足となる傾向にあり、逆に 180 を超えると不揮発分が低下する傾向にあるので好ましくない。

【0049】本発明に用いられる硬化性樹脂組成物の配合は、上記ポリマー (A) 及び必要に応じて加えるポリマー (C) 及び/又は (D) に含有されるカルボキシル基とポリマー (B) に含有されるエポキシ基とのモル比が 1/1.2~1/0.6、好ましくは 1/1.0~1/0.8 となり、かつポリマー (A) に含有されるカルボキシル基またはカルボン酸エステル基（通常は、ポリマー (A) 中のカルボキシル基とカルボン酸エステル基とは等モル量で存在する）とポリマー (B) 及び必要に応じて加える (C) 及び/又は (D) に含有される水酸基とのモル比が 1/1.5~1/0.5 となるような量で行うことが好ましい。

【0050】ポリマー (A) 及び必要に応じて加えるポ

リマー (C) 及び/又は (D) に含有されるカルボキシル基とポリマー (B) に含有されるエポキシ基との割合が 1/0.6 を超えると得られる樹脂組成物の硬化性が低下する傾向にあり、逆に 1/1.2 未満では塗膜が黄変する傾向にあるので好ましくない。ポリマー (A) に含有されるカルボキシル基またはカルボン酸エステル基とポリマー (B) 及び必要に応じて加えるポリマー

(C) 及び (D) に含有される水酸基とのモル比が 1/0.5 を超えると得られる樹脂組成物の硬化性が低下し、1/1.5 未満では水酸基が過剰となって耐水性が低下する傾向にあるので好ましくない。

【0051】前記した配合量はそれぞれのポリマーの水酸基価、酸価およびエポキシ当量から当業者に周知の計算法により計算することができる。本発明の塗料組成物において、ポリマー (C) 及び/又は (D) を加えない場合には、ポリマー (A) 100 固形分重量部に対してポリマー (B) 50~250 固形分重量部、好ましくは 80~150 固形分重量部配合する。(B) が 50 固形分重量部未満の場合には、十分な硬化が行われず、硬化塗膜の耐水性・耐候性が低下するので好ましくない。ポリマー (A) 及び (B) にポリマー (C) 及び/又は (D) を加える場合には、水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー (C) 及び/又は (D) 5~50 重量%、好ましくは 5~40 重量%、カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー (A) 20~60 重量%、好ましくは 25~55 重量%および水酸基とエポキシ基とを含有するポリマー (B) 30~60 重量%、好ましくは 35~55 重量%の量で配合することにより得ることができる。ポリマー (C) 及び/又は (D) が 50 重量%より多いと塗膜が柔らかくなりすぎて耐酸性が低下し、5%より少ないと耐すり傷性が低下する傾向がある。ポリマー (A) が 20 重量%未満では耐酸性が低下し、60 重量%より多いと塗膜が硬くなりすぎて好ましくない。ポリマー (B) は、系に含まれる酸基の総量に適合する量を配合するので、酸基に対応する量より少ないと硬化性が低下し、多すぎると耐黄変性が悪化するので好ましくない。

【0052】このようにして得られる本発明の塗料組成物の硬化機構は、まず、加熱によりポリマー (A) 中のカルボキシル基とカルボン酸エステル基とが反応してポリマー (A) 中に酸無水物基が生成し、遊離のモノアルコールが生成する。生成したモノアルコールは蒸発することにより系外へ除去される。ポリマー (A) 中に生成した酸無水物基はポリマー (B) 及び必要に応じて加えるポリマー (C) 及び/又は (D) 中に含有される水酸基と反応することにより架橋点を形成し、再度酸基を形成する。この酸基および必要に応じて加えるポリマー (C) 及び/又は (D) に含有されるカルボキシル基はポリマー (B) 中に含有されるエポキシ基と、ポリマー (A) 中に含有される酸と反応することにより架橋点を

形成する。このように、3種類のポリマーが相互に反応することにより硬化が進行する。

【0053】前記機構によってポリマーが相互に反応するため、本発明に従えば、高い架橋密度を得ることが可能となる。又本発明によれば、ポリマー(C)成分の水酸基とカルボキシル基が主鎖より離れている為、架橋点近傍の運動の自由度が高い為、伸び率が高くなり耐すり傷性のような性能を発揮するものと推察される。またポリマー(D)成分によっても、耐すり傷性が向上する。

【0054】(II) オキシ酸

本発明に用いるオキシ酸は、以下に示すような一分子中にカルボキシル基及びアルコール性水酸基を有する化合物であるヒドロキシ酸が好ましく、具体例として一塩基オキシ酸及び二塩基オキシ酸を含み、一塩基オキシ酸としては、例えばグリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、β-オキシ酸などをあげることができ、グリコール酸及び乳酸の使用が好ましく、乳酸の使用が特に好ましい。一方、二塩基酸としては、例えばタルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などとなることができ、これらの中ではリンゴ酸、乳酸、グリコール酸の使用が好ましく、特に好ましいのはリンゴ酸である。上記オキシ酸は単独又は任意の混合物として使用することができる。

【0055】本発明に係る塗料組成物の組成は、硬化性樹脂成分〔I〕100固形分重量部に対して成分〔II〕を0.1~6固形分重量部、好ましくは0.2~4固形分重量部、更に好ましくは0.5~3固形分重量部配合する。成分〔II〕の配合量が0.1固形分重量部未満では貯蔵安定性の改良が不十分であり、逆に6固形分重量部を超えると塗膜の耐湿性が得られずブリストアが発生するので好ましくない。本発明に従えば、塗料組成物中にオキシ酸を加えることにより、得られる塗料組成物の貯蔵安定性が大幅に向上する。

【0056】さらに前記した酸-エポキシ硬化形式においてオキシ酸の水酸基部がエポキシ基をブロックし、得られる塗料組成物の貯蔵安定性を向上させる。塗装後の焼付時には、オキシ酸の水酸基部がエポキシ基及び酸無水物基と反応し、塗膜中に遊離のオキシ酸が残存しない為、焼付け後の塗膜性能に悪影響を及ぼすことはない。

【0057】添加剤

上記ポリマー成分(A)及び(B)並びに必要に応じて配合されるポリマー(C)及び/又は(D)の他にも、本発明の塗料組成物の樹脂分(I)には、例えば4級アンモニウム塩のような酸とエポキシとのエステル化反応に通常用いられる硬化触媒を配合することができる。本発明の塗料組成物の樹脂分(I)に用い得る他の触媒の具体例としては、例えばベンジルトリエチルアンモニウムクロリドもしくはブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリドもしくはブロミド、サリチレートもしくはグリコレート、パラトルエンスルホネート等が挙げられる。これらの触媒は混合して用いてもよい。かかる触媒

の配合量には特に制限はないが、一般的には硬化性樹脂組成物固形分に対し0.1~2.0重量%であるのが好ましい。また、特開平2-151651号公報および同第2-279713号公報に記載のように、スズ系の化合物をこれらと併用してもよい。かかるスズ系触媒としては、例えば、ジメチルスズビス(メチルマレート)、ジメチルスズビス(エチルマレート)、ジメチルスズビス(ブチルマレート)、ジブチルスズビス(ブチルマレート)等が挙げられる。前記硬化触媒と前記スズ化合物との重量比は1/4~1/0.2であるのが好ましい。

【0058】本発明においては、架橋密度を上げ、耐水性の向上をはかるために、前記硬化性樹脂成分〔I〕にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂および/またはブロック化イソシアネートを加えてもよい。また、塗膜の耐候性を向上させるために、紫外線吸収剤およびヒンダードアミン光安定剤、酸化防止剤等を加えても良い。更にレオロジーコントロール剤として架橋樹脂粒子や、外観の調整のため表面調整剤を添加しても良い。更にまた、粘度調整等のために希釈剤としてアルコール系溶剤(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、およびブタノール等)、ヒドロカーボン系、およびエステル系等の溶剤を使用することもできる。

【0059】また、本発明の塗料組成物に配合される樹脂は酸基を官能基として有するので、アミンで中和することにより、水を媒体とする水性樹脂組成物とすることもできる。

【0060】塗装系

本発明の塗料組成物はクリアー塗料組成物として好適に用いることができる。この場合は、ベース塗料としては光輝性顔料及び/又は着色顔料含有水性塗料や光輝性顔料及び/又は着色顔料含有有機溶剤型塗料が好適に用いられる。塗装に際しては、これらのベース塗料を硬化させることなく、ベース塗装表面に本発明の塗料組成物でクリアー塗料を塗装した後に両方の塗膜を硬化させる2コート1ベーク硬化方式が好適に用いられる。

【0061】しかしながら、水性塗料を用いる場合は、良好な仕上がり塗膜を得る為に、クリアー塗料を塗装する前に予めベースコート温度60~100℃で2~10分間加熱しておくのが好ましい。ベース塗料としては米国特許第5,151,125号および同第5,183,504号等に具体的に説明されているものを用いることができる。特に、米国特許第5,183,504号記載の(a)アミド基含有エチレン性モノマー5~40重量%、酸性基含有エチレン性モノマー3~15重量%、水酸基含有エチレン性モノマー10~40重量%および他のエチレン性モノマー残量を共重合することにより得られる数平均分子量6,000~50,000の共重合体の酸性基の少なくとも一部を中和して得られる皮膜形成性重合体95~10重量%(固形分)、および(b)末端ヒドロキシル基を有する分子量100~5,

000のジオール化合物、ジイソシアネート化合物および分子内に少なくとも1個の活性水素を有しかつ親水性基を有する化合物をイソシアネートリッチの条件下で反応することにより得られる親水性基含有オリゴマーを第1級および/または第2級ポリアミンを含む水媒体に分散して得られるウレタン含有水分散体5~90重量%

(固形分)を含有する水性塗料組成物は仕上がり、外観および性能の点で最も好適である。

【0062】製造法

本発明の塗料組成物の製造法は特に限定されず、当業者に周知の任意の方法を用いることができる。例えば、エナメル塗料とする場合には、常法に従って、顔料等の配合物をニーダーまたはローラー等を用いて混練、分散することによって所望の塗料組成物を得ることができる。本発明に係る塗料組成物の固形分含有量は、製造時30~70重量%、塗装時10~50重量%の範囲にあるのが好ましい。

【0063】塗装法

本発明の塗料組成物は、スプレー塗装、刷毛塗り塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、流し塗装等従来汎用の任意の塗装方法により塗装することができる。塗装下地となる基板は、必要に応じ、下塗りまたは下塗り及び中塗りされていてもよい。下塗り塗料および中塗り塗料は公知のものを用いることができる。

【0064】本発明の塗料組成物は任意の基板、例えば木、金属、ガラス、布、プラスチック、発泡体等、特に、プラスチックおよび金属表面、例えばスチール、アルミニウムおよびこれらの合金に有利に塗装することができる。

【0065】本発明の塗料組成物の塗膜の乾燥膜厚は所望の用途により広範囲に変化させることができるが、膜厚は、多くの場合、20~80 μ mが有用である。

【0066】本発明の塗装方法によれば、基板への塗装後、塗膜を硬化させる。硬化は100~180℃、好ましくは120℃~160℃の温度で高い架橋度の硬化塗膜を得ることができる。その硬化時間は硬化温度等により変化するが、一般には、120℃~160℃の温度で10~30分間硬化させるのが適当である。

【0067】

【実施例】以下、実施例に従って、本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。なお、以下の例において「部」は特にことわらない限り重量部である。

【0068】調製例1~30

調製例1~10では、本発明の硬化性樹脂組成物に用い*

*るカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー(A)の調製を説明する。なお、調製例1~5はその前駆体である酸無水物基を有するアクリルポリマー(A-i)~(A-v)の調製である。

【0069】調製例1

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた1リットルの反応容器にキシレン80部を仕込み、115℃に昇温し、スチレン25部、アクリル酸n-ブチル21部、メタクリル酸n-ブチル95部、メタクリル酸2-エチルヘキシル34部、無水イタコン酸50部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部およびt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート10部からなるモノマー、および開始剤溶液を3時間で滴下し、更に2時間攪拌を継続し、不揮発分53%、数平均分子量5,500の酸無水物基を有するアクリルポリマー(A-i)を得た。

【0070】調製例2および3

以下の表1に示す配合を用いた以外は調製例1と同様にして、酸無水物基を有するアクリルポリマー(A-ii)および(A-iii)を得た。

【0071】調製例4

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた2リットルの反応容器にキシレン250部、およびソルベッソ100(エッソ社製)500部を仕込み、130℃に昇温し、スチレン215部、アクリル酸n-ブチル225部、メタクリル酸イソブチル115部、無水イタコン酸160部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート250部およびt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート100部からなるモノマー、および開始剤溶液を3時間で滴下し130℃で30分間保持し、キシレン15部およびt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート15部を30分で滴下し、更に1時間攪拌を継続し、そして900部の溶剤を減圧下で除去することにより、不揮発分77%および数平均分子量2300の酸無水物基含有アクリルポリマー(A-iv)を得た。

【0072】調製例5

スチレン215部、アクリル酸2-エチルヘキシル85部、メタクリル酸イソブチル200部および無水マレイン酸215部からなるモノマーを用いた以外は調製例4と同様にして、不揮発分78%および数平均分子量2000の酸無水物基含有アクリルポリマー(A-v)を得た。

【0073】

【表1】

表 1

	調製例 1	調製例 2	調製例 3	調製例 4	調製例 5
得られるポリマー No.	A-i	A-ii	A-iii	A-iv	A-v
ソルベッソ ¹⁾ 100	-	100	100	500	500
キシレン	80	-	-	265	265
スチレン	25	30	10	215	215
メタクリル酸メチル	-	-	30	-	-
アクリル酸 2-エチルヘキシル	-	65	25	-	85
メタクリル酸 2-エチルヘキシル	34	45	30	-	-
アクリル酸 n-ブチル	21	15	-	225	-
アクリル酸 i-ブチル	21	-	-	115	-
メタクリル酸 n-ブチル	-	-	45	-	-
メタクリル酸 i-ブチル	95	-	-	-	200
無水イタコン酸	50	-	-	160	-
無水マレイン酸	21	45	60	-	215
プロピレングリコール	100	90	120	250	-
モノメチルエーテルアセテート					
カヤエステル O ²⁾	10	7	10	115	115
不揮発分 (%)	53	52	53	77	78
数平均分子量	5,500	7,000	5,000	2,300	2,000

¹⁾ 芳香族系炭化水素溶剤 (エッソ社製)²⁾ t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート (化薬アグゾ社製)

【0074】以下の調製例 6～10 では、カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー (A) の調製を説明する。

【0075】調製例 6

調製例 1 で得られたポリマー (A-i) 385 部にメタノール 18.2 部を加え、65℃で 24 時間反応させることにより、カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー (A-I) を得た。IR で酸無水物基の吸収 (1785 cm⁻¹) の消失を確認した。

*

表 2

調 製 例	6	7	8	9	10
得られるポリマー No.	A-I	A-II	A-III	A-IV	A-V
酸無水物基含有ポリマー No. 及び量	A-i 385部	A-ii 372部	A-iii 375部	A-iv 385部	A-v 385部
水酸基含有化合物 及 び 量	メタノール 18.2部	アセトール 37部	メタノール 22部	メタノール 45部	メタノール 25部

* 【0076】調製例 7～10

以下の表 2 に示す配合を用いた以外は調製例 6 と同様にして、カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー (A-II) ～ (A-V) を得た。得られたポリマーを IR で調べた結果、酸無水物基の吸収の消失を確認した。

【0077】

【表 2】

【0078】調製例 11～14

調製例 11～14 では、本発明の塗料組成物に用いる水

酸基とエポキシ基とを含有するポリマー (B) の調製を説明する。

【0079】調製例 11

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた 2 リットルの反応容器に酢酸ブチル 500 部を仕込み、125℃に昇温した。

【0080】滴下ロートにスチレン 50 部、メタクリル酸グリシジル 400 部、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル 350 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 200 部および t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 70 部からなるモノマー、並びに開始剤溶液を 3 時間で滴下した。滴下終了後 125℃で 30 分間保持した後、t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 10 部およびキシレン 250 部からなる溶液を 30 分間で滴下し*

表 3

調 製 例	11	12	13	14
得られる ポリマーNo.	B-1	B-11	B-111	B-1V
釜内仕込み溶剤 (量)	酢酸ブチル (500)	キシレン (450) n-ブタノ ール (50)	キシレン (450) n-ブタノ ール (50)	酢酸ブチル (500)
スチレン	50	390	30	50
メタクリル酸グリ シジル	400	320	400	400
アクリル酸 4-ヒ ドロキシブチル	350	—	—	350
メタクリル酸 4- ヒドロキシブチル	—	50	440	—
アクリル酸 2 エチ ルヘキシル	200	240	130	200
t-ブチルパーオ キシ 2-エチルヘ キサノエート	80	50	80	160
キシレン	250	250	250	50
エポキシ当量 (g 固形分)	355	444	355	375
ヒドロキシ当量 (g 固形分)	411	654	327	436
数平均分子量	4,000	7,000	4,000	2,500
不揮発分 (%)	59	58	59	62

【0083】調製例 15～25

調製例 15～25 では、本発明の硬化性塗料組成物に用いる水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー (C) の調製を説明する。

【0084】調製例 15～19 では、その前駆体であるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー (c-i) ～ (c-v) の調製を説明する。

【0085】調製例 15

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた 2 リットルの反応容器にアーコソルブ PMA (協和油化 (株) 社製) 溶媒 360 部、アクリル酸 4-

* た。滴下終了後更に 125℃にて 2 時間反応を継続し、不揮発分 59%、数平均分子量 4,000、ヒドロキシ当量 411、そしてエポキシ当量 355 の水酸基とエポキシ基とを有するポリマー (B-1) を得た。

【0081】調製例 12～14

以下の表 3 に示す配合を用いた以外は調製例 11 と同様にして、水酸基とエポキシ基とを有するポリマー (B-11) ～ (B-1V) を合成した。得られたポリマーの特性値を表 3 に示す。

【0082】

【表 3】

ヒドロキシブチル 777 部、ヘキサヒドロ無水フタル酸 665 部およびヒドロキノンモノメチルエーテル 0.48 部を仕込んで 145℃に昇温し、その温度で 20 分間保持した。その後、冷却して反応容器から取りだすことによりカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー (c-i) を得た。

【0086】調製例 16～19

以下の表 4 に示す配合を用いた以外は調製例 15 と同様にして、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー (c-ii) ～ (c-v) を得た。

【0087】

【表 4】

表 4

調 製 例	15	16	17	18	19
得られるモノマー 混合物の No.	C-i	C-ii	C-iii	C-iv	C-v
アーコソルブPMA	360	376	460	379	398
ヒドロキシアルキル アクリレート化合物	4HBA ¹⁾ 777	4HBA 777	FA1 ⁷⁾ 1241	4HBMA ²⁾ 852	6HHA ³⁾ 928
酸無水物基含有 化合物	HHPA ⁴⁾ 665	4MHHPA ⁴⁾ 725	PhAn ⁵⁾ 600	HHPA 665	HHPA 665
ヒドロキノンモノ メチルエーテル	0.48	0.50	0.47	0.50	0.53
不揮発分 (%)	80%	80%	80%	80%	80%

¹⁾ アクリル酸 4-ヒドロキシブチル⁵⁾ 無水フタル酸²⁾ メタクリル酸 4-ヒドロキシブチル⁶⁾ ヘキサヒドロ無水フタル酸³⁾ アクリル酸 6-ヒドロキシヘキシル⁷⁾ ダイセル化学工業社製「ブラ
クセルFA1」⁴⁾ 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸

【0088】調製例20～25では、水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー（C）の調製を説明する。

【0089】調製例20

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた3リットルの反応容器にキシレン300部およびアーコソルブPMA溶媒200部を仕込み、130℃に昇温した。次いで、調製例15で得られたカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー（c-i）1300部のt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート100部とを3時間かけて滴下した。130℃に30分間維持した後に、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート10部とキシレン100部との混合溶液を30分かけて滴下した。130℃に30分間維持した後に冷*

* 却し、容器から取り出すことにより、水酸基とカルボキシル基とを有するポリマーC-1を得た。このポリマーは不揮発分54%、数平均分子量2000、固形分換算で酸価168 mgKOH/gおよび水酸基価42 mgKOH/gを有する透明な液体であった。

【0090】調製例21～25

以下の表5に示す配合を用いた以外は調製例20と同様にして、水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー（C-II）～（C-XI）を得た。これらのポリマーの性状も表5に合わせて示す。

【0091】

【表5】

表 5

調 製 例	20	21	22	23	24	25
得られる ポリマー No.	C-I	C-II	C-III	C-IV	C-V	C-VI
キシレン	300	—	250	100	100	250
アーコソルブPMA	200	500	250	400	400	250
COOH含有 モノマー No.	C-i (調製例 1) 1300	C-i (調製例 1) 650	C-ii (調製例 2) 800	C-iii (調製例 3) 800	C-iv (調製例 4) 600	C-v (調製例 5) 1000
スチレン	—	—	200	—	200	—
4HBA ¹⁾	—	—	200	—	200	—
4HBMA ²⁾	—	562	—	—	—	—
CHMA ³⁾	—	—	—	—	—	150
BHA ⁴⁾	—	—	—	100	200	—
VeOVA-9 ⁵⁾	—	—	—	300	—	150
カヤエステルO ⁶⁾	100	100	100	100	100	100
キシレン	100	100	100	100	100	100
カヤエステルO ⁶⁾	10	10	10	10	10	—
数平均分子量 Mn	2000	2200	2100	2000	2200	2200
酸価 (mgKOH/g固形分)	168	80.8	108.1	76	71	110.6
OH価 (mgKOH/g固形分)	42	204.6	101.9	25.3	89.8	27.6
不揮発分 (%)	54	59	57	57.2	59	57

- 1) アクリル酸 4-ヒドロキシブチル
 2) メタクリル酸 4-ヒドロキシブチル
 3) メタクリル酸シクロヘキシル
 4) アクリル酸 2-エチルヘキシル
 5) シェル社製
 6) トーパチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート

【0092】調製例 26～29

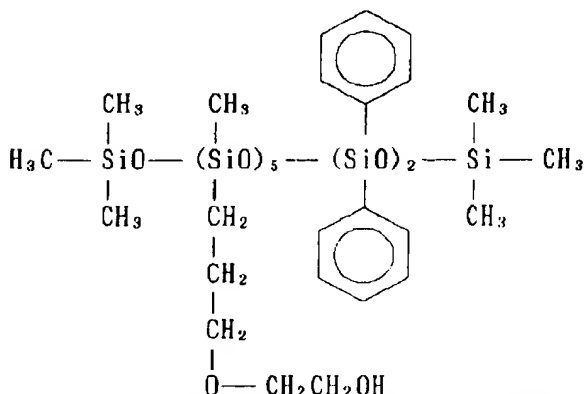
調製例 26～29 では、本発明の塗料組成物に用いる水酸基とカルボキシル基とを有するシリコーンポリマー (D) の調製を説明する。

【0093】調製例 26

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた 2 リットルの反応容器に酢酸ブチル 140 部、

【0094】

【化 8】



【0095】で示される構造の信越シリコーン社製 KR *

*-2001 を 1088 部およびヘキサヒドロ無水フタル酸 370 部を仕込み、125～130℃に昇温し、2 時間反応させた。IR 分析により酸無水物基の吸収の消失を確認した後に、酢酸ブチル 206 部を添加することにより、無色透明のワニス状物を得た。得られた水酸基とカルボキシル基とを有するシリコーンポリマー (以下、ポリマー (D-1) とする) は不揮発分 80% および酸価 95 mgKOH/g (固形分) であった。

【0096】調製例 27

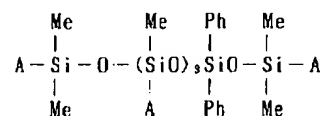
以下の表 6 に示す配合を用いた以外は調製例 26 と同様にして、無色透明のワニス状物を得た。得られたそれぞれの水酸基とカルボキシル基とを有するシリコーンポリマー (以下、それぞれポリマー (D-II) とする) の不揮発分および酸価を表 6 に示す。

【0097】調製例 28

式

【0098】

【化 9】



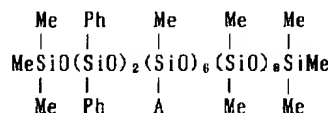
【0099】〔式中、Meはメチル基であり、Phはフェニル基であり、そしてAは3-（ヒドロキシエトキシ）プロピル基である〕で示される構造のシリコーンポリマーを用い、以下の表6に示す配合を用いた以外は調製例26と同様にして、無色透明のワニス状物を得た。得られた水酸基とカルボキシル基とを有するシリコーンポリマー（以下、ポリマー（D-III）とする）の不揮発分および酸価を表6に示す。

【0100】調製例29

式

【0101】

【化10】



10

*

表 6

	調製例26	調製例27	調製例28	調製例29
得られる ポリマー No.	D-I	D-II	D-III	D-IV
仕込み溶剤 (部)	酢酸ブチル 140	PGMEA ¹⁾ 114	酢酸ブチル 138	酢酸ブチル 132
シリコーン ポリマー (部)	1088	1190	1000	1000
酸無水物基含 有化合物 (部)	HHPA ²⁾ 370	無水フタル 酸 328	HHPA 377	4MHHPA ³⁾ 317
希釈溶剤 (部)	酢酸ブチル 206	酢酸ブチル 171	酢酸ブチル 207	酢酸ブチル 198
不揮発分 (%)	80	80	80	80
酸 価 (mgKOH/g固形分)	95	82	100	88

1) プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

2) ヘキサヒドロ無水フタル酸

3) 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸

【0104】実施例1～56

実施例1～56では、調製例1～29で調製したポリマーA-I～A-V、B-I～B-IV、C-I～C-VI及びD-I～D-IVを用いて得られる本発明の硬化性樹脂組成物を含有する塗料組成物について説明する。

※

*【0102】〔式中、Me、PhおよびAは上に定義した通りである〕で示される構造のシリコーンポリマーを用い、以下の表6に示す配合を用いた以外は調製例26と同様にして、無色透明のワニス状物を得た。得られた水酸基とカルボキシル基とを有するシリコーンポリマー（以下、ポリマー（D-IV）とする）の不揮発分および酸価を表6に示す。

【0103】

【表6】

※【0105】実施例1

40 まず、以下の表に示す配合で実施例1の塗料組成物を調製した。

【0106】

成 分	配合 (固形分重量部)
ポリマーA-I (調製例6)	5.2
ポリマーB-I (調製例11)	4.8
リンゴ酸	2
添加剤 ¹⁾	5.2
合 計	107.2

*1: テトラブチルアンモニウムブロミド/チヌビン960/サノールLS29

2 = 1.3 / 2.6 / 1.3 (重量部)

【0107】次いで、得られた塗料組成物をエトキシエチルプロピオネート／キシレン＝1／1（重量比）からなる溶媒で塗装粘度（フォードカップNo. 4で30秒・20℃）に希釈し、クリアー塗料を得た。リン酸処理鋼板にカチオン系電着塗料（日本ペイント株式会社製パウトップU-30）及び中塗り塗料（日本ペイント株式会社製オルガP-2）を塗装した試験板に日本ペイント株式会社製スーパーラックM-90の有機溶剤型アクリル樹脂系メタリックベースを塗布したのちウェットオンウェットで上記クリアー塗料を塗布し、140℃で30分間焼き付けた。以下の表7に示す評価法により硬化塗膜を評価した。結果を表7に示す。なお、クリアー塗料の乾燥膜厚を40μmとした。

【0108】実施例2～56

以下の表7に示した配合の塗料組成物を用い、表7に示す配合を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例2～56のクリアー塗料を調製し、塗膜性能を評価した。評価結果を表7に示す。

【0109】実施例57～58：水性塗料用樹脂の製造 製造例A（水性アクリル樹脂ワニス（A）の製造）

攪拌機、温度調節機及び冷却管を備えた1リットルの反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル76部を仕込み、更にスチレン15部、メチルメタクリレート63部、2-ヒドロキシジエチルメタクリレート48部、n-ブチルアクリレート117部、メタクリル酸27部、アクリルアミド30部およびアゾビスイソブチロニトリル3部からなるモノマー混合溶液61部を添加して攪拌下、温度を120℃にした。上記モノマー混合溶液245部、3時間で添加した後、1時間攪拌を継続した。更にジメチルエタノールアミン28部と脱イオン水200部を添加して揮発分50%、樹脂の数平均分子量12,000の水性アクリル樹脂ワニス（A）を得た。この樹脂はOH価70及び酸価58を有していた。

【0110】

製造例B（水性アクリル樹脂ワニス（B）の製造）

窒素導入口、温度制御部、滴下ロート、攪拌機及びデカンターを備えた冷却管を取り付けた3リットルの反応容器に、2-エトキシプロパノール500部を仕込み、温度を100℃にした。滴下ロートにスチレンモノマー50部、メタクリル酸メチル50部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル200部、メタクリル酸2-エチルヘキシル120部、アクリル酸ブチル380部及びメタノール300部に溶解したマレイン酸モノブチル100部とアクリルアミド100部、更に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル30部からなる溶液を仕込んだ。この溶液を100℃に保持したまま、デカンターでメタノールを留去しながら3時間でモノマーと開始剤からなる溶液を滴下した。更に30分間攪拌した後、酢酸ブチル50部及びt-ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエ

イト3部からなる溶液を0.5時間で滴下した。滴下後更に100℃で1.5時間保持した。その間にメタノール300部を留去した。その後減圧下、溶剤220部を留去した。更にジメチルエタノールアミン100gおよび脱イオン水570gを加えて溶解し、不揮発分50%、数平均分子量が10,000の透明、粘稠な水性アクリル樹脂ワニス（B）を得た。

【0111】製造例C（ウレタンプレポリマーの合成）

温度計、攪拌機及びコンデンサーを備えた1000mlの反応容器にジメチロールプロピオン酸40.2部、トリエチルアミン30部及びN-メチルピロリドン312部を加え90℃に加熱溶解させた。次に、イソホロンジイソシアネート290部とポリプロピレングリコール（分子量；1000）700部を加え10分間攪拌後、ジブチル錫ジラウレート1.03部を加えた。次に95℃まで昇温し、1時間反応させ、ウレタンプレポリマー溶液を得た。

（ウレタンエマルジョンの調整）温度計、攪拌機、コンデンサー及び滴下ロートを備えた5000mlの反応容器に脱イオン水1757部及びヒドラジン水和物9.2部を加え攪拌下、上記で得られたウレタンプレポリマー溶液を添加した。その後、30分攪拌を行った。得られた組成物は白濁した安定なウレタンエマルジョンであった。その固形分の酸価は16.2で、得られた不揮発分は33%であった。

【0112】実施例57：水性メタリック塗料組成物の調製

アルミニウム顔料ペースト（アルペースト7160N、Al金属含量65%、東洋アルミニウム社製）15部にサイメル303（三井サイアナミッド社製メトキシ化メチロールメラミン樹脂）30部を添加し均一混合した。更にイソステアリルアシッドホスフェート2部を均一混合してアルミニウム顔料溶液を得た。次に製造例Aによって得られた水性アクリル樹脂ワニス（A）112部に上記アルミニウム顔料溶液を添加し均一分散した後、製造例Cによって得られたウレタンエマルジョン43部を均一分散し、水性メタリック塗料（1）を得た。実施例1と同様にして得た試験板に、上記水性メタリック塗料をスプレー塗装し、60℃で5分間プレコートした後、実施例24のクリアー塗料を塗布し、140℃で30分間硬化させ、実施例1と同様の評価を行った。結果を表7に示す。

【0113】実施例58

実施例57の水性アクリル樹脂ワニス（A）を製造例Cで得た水性アクリル樹脂ワニス（B）80部に、ウレタンエマルジョン43部を同じウレタンエマルジョン91部に代えた以外は、実施例57と同様にして水性メタリック塗料（2）を得た。実施例57の水性メタリック塗料（1）を水性メタリック塗料（2）に代え、クリアー

塗料を実施例 41 のクリアー塗料に代えた以外は、実施例 57 と同様に塗装し、評価を行った。結果を表 7 に示す。

【0114】比較例 1～8

以下の表 7 に示す配合を用いた以外は実施例 1 と同様に *

表 7

	和マ- (A)	和マ- (B)	和マ- (C)	和マ- (D)	添加剤 [△]	オキシ酸	貯蔵安定性 50℃(KU値) (10日後)	耐 湿 性	耐ガ ソリ ン性	鉛筆 硬度	耐 酸 性	耐 すり 傷性
実施例 1	A-1 52	B-1 48	—	—	①	リガ酸 1.5	73	○	○	HB	◎	3
2	A-1 52	B-1 48	—	—	①	リガ酸 0.1	135	○	○	HB	◎	3
3	A-1 52	B-1 48	—	—	①	リガ酸 0.2	118	○	○	HB	◎	3
4	A-1 52	B-1 48	—	—	①	リガ酸 0.5	90	○	○	HB	◎	3
5	A-1 52	B-1 48	—	—	①	リガ酸 1	77	○	○	HB	◎	3
6	A-1 52	B-1 48	—	—	①	リガ酸 2	70	○	○	HB	◎	3
7	A-1 52	B-1 48	—	—	①	リガ酸 3	66	○	○	HB	◎	3
8	A-1 52	B-1 48	—	—	①	リガ酸 5	64	○	○	HB	◎	3
9	A-1 52	B-1 48	—	—	①	乳酸 2	76	○	○	HB	◎	3
10	A-1 63	B-1 37	—	—	①	リガ酸 2	65	○	○	HB	◎	3
11	A-1 47	B-1 53	—	—	①	リガ酸 2	69	○	○	HB	◎	3
12	A-2 50	B-2 50	—	—	①	リガ酸 2	67	○	○	HB	◎	3
13	A-3 48	B-3 52	—	—	①	リガ酸 2	72	○	○	HB	◎	3
14	A-1 46	B-2 54	—	—	①	リガ酸 2	68	○	○	HB	◎	3
15	A-1 51	B-3 49	—	—	②	リガ酸 2	70	○	○	HB	◎	3
16	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リガ酸 1.5	72	○	○	HB	◎	4
17	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リガ酸 0.1	133	○	○	HB	◎	4
18	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リガ酸 0.2	116	○	○	HB	◎	4
19	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リガ酸 0.5	87	○	○	HB	◎	4
20	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リガ酸 1	74	○	○	HB	◎	4

【0116】

【表 8】

表 7 (続き)

	和マ- (A)	和マ- (B)	和マ- (C)	和マ- (D)	添加剤 [△]	オキシ酸	貯蔵安定性 50℃(KU値) (10日後)	耐 湿 性	耐ガ ソリ ン性	鉛筆 硬度	耐 酸 性	耐 すり 傷性
実施例 21	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リガ酸 2	69	○	○	HB	◎	4
22	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リガ酸 3	65	○	○	HB	◎	4
23	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リガ酸 5	64	○	○	HB	◎	4
24	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	乳酸 2	74	○	○	HB	◎	4
25	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リガ酸 2	74	○	○	HB	◎	4
26	A-1 46	B-1 48	C-2 6	—	①	リガ酸 2	68	○	○	HB	◎	4
27	A-1 46	B-1 48	C-3 6	—	①	リガ酸 2	67	○	○	HB	◎	4
28	A-1 21	B-1 37	C-4 42	—	①	リガ酸 2	60	○	○	HB	◎	5
29	A-1 46	B-1 48	C-5 6	—	②	リガ酸 2	66	○	○	HB	◎	4
30	A-1 46	B-1 48	C-6 6	—	②	リガ酸 2	68	○	○	HB	◎	4
31	A-2 46	B-1 48	C-1 10	—	①	リガ酸 2	68	○	○	HB	◎	4
32	A-3 44	B-1 46	C-1 8	—	①	リガ酸 2	67	○	○	HB	◎	4
33	A-3 44	B-2 46	C-1 8	—	①	リガ酸 2	69	○	○	HB	◎	4
34	A-3 44	B-3 46	C-1 8	—	①	リガ酸 2	72	○	○	HB	◎	4
35	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	リガ酸 1.5	69	○	○	HB	◎	4
36	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	リガ酸 0.1	130	○	○	HB	◎	4
37	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	リガ酸 0.2	110	○	○	HB	◎	4
38	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	リガ酸 0.5	87	○	○	HB	◎	4
39	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	リガ酸 1	73	○	○	HB	◎	4
40	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	リガ酸 2	64	○	○	HB	◎	4

【0117】

【表 9】

表 7 (続き)

	剤マ-(A)	剤マ-(B)	剤マ-(C)	剤マ-(D)	添加剤**	オキシ酸	貯蔵安定性 50℃(KU値) (10日後)	耐 湿 性	耐ガ ソリン 性	鉛筆 硬度	耐 酸 性	耐 すり 傷性
実施例41	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	リンゴ酸 3	63	○	○	HB	◎	4
42	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	リンゴ酸 5	61	○	○	HB	◎	4
43	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	乳酸 2	73	○	○	HB	◎	4
44	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	グリコール酸 2	73	○	○	HB	◎	4
45	A-5 39	B-4 41	—	D-1 20	②	リンゴ酸 2	66	○	○	HB	◎	4
46	A-5 39	B-4 41	—	D-2 20	②	リンゴ酸 2	66	○	○	HB	◎	4
47	A-5 39	B-4 41	—	D-3 20	②	リンゴ酸 2	68	○	○	HB	◎	4
48	A-4 55	B-4 39	—	D-1 6	①	リンゴ酸 2	70	○	○	HB	◎	4
49	A-4 21	B-4 37	—	D-1 42	①	リンゴ酸 2	60	○	○	HB	◎	5
50	A-1 55	B-1 39	C-1 3	D-1 3	①	リンゴ酸 2	61	○	○	HB	◎	5
51	A-1 52	B-1 48	—	—	①	リンゴ酸:乳酸 1:1	73	○	○	HB	◎	3
52	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リンゴ酸:乳酸 1:1	71	○	○	HB	◎	4
53	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	リンゴ酸:乳酸 1:1	68	○	○	HB	◎	4
54	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	グリコール酸 2	69	○	○	HB	◎	4
55	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	リンゴ酸:乳酸: グリコール酸 1:1:1	63	○	○	HB	◎	4
56	A-1 46	B-1 48	C-1 2	D-1 4	①	リンゴ酸 2	60	○	○	HB	◎	5
57	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	乳酸 2	74	○	○	HB	◎	4
58	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	乳酸 2	73	○	○	HB	◎	4

【0118】

【表10】

表 7 (続き)

	剤マ-(A)	剤マ-(B)	剤マ-(C)	剤マ-(D)	添加剤**	オキシ酸	貯蔵安定性 50℃(KU値) (10日後)	耐 湿 性	耐ガ ソリン 性	鉛筆 硬度	耐 酸 性	耐 すり 傷性
比較例 1	A-1 52	B-1 48	—	—	①	—	>140	○	○	HB	◎	3
2	A-1 46	B-1 48	C-1 6	—	①	—	>140	○	○	HB	◎	4
3	A-4 39	B-4 41	—	D-1 20	①	—	>140	○	○	HB	◎	4
4	A-1 52	B-1 48	—	—	①	エチル*12	120	○	○	HB	◎	3
5	A-1 52	B-1 48	—	—	①	TMP**2	>140	○	○	B	◎	3
6	0-150**	—	—	—	③	—	53	○	○	HB	△	2
7	A-1 52	B-1 48	—	—	①	乳酸 10	62	×	○	B	◎	3
8	A-1 52	B-1 48	—	—	①	乳酸 0.05	>140	○	○	HB	×	3

* 1 : エチレングリコール

* 2 : トリメチロールプロパン

* A ① テトラブチルアンモニウムプロミド/チヌビン900/サノールLS292=1.3/2.6/1.3 (重量部)
② テトラブチルアンモニウムサリチレート/チヌビン900/サノールLS292=1.3/2.6/1.3 (重量部)
③ チヌビン900/サノールLS292=2.6/1.3 (重量部)

* B スーパーラック0-150クリヤー日本ペイント(株)製アクリル/メラミン樹脂系クリヤー塗料

評価方法/基準

貯安性: 55KU/20℃に調製した塗料の50℃貯蔵による10日間貯蔵後のストーマー粘度計による粘度(KU/20℃)

耐湿性: 50℃ヒューミディティボックス 120時間後の塗膜状態

○…異常なし、△…わずかにフクレ、×…全面フクレ

耐ガソリン性: ガソリン1ccを10回滴下した後の塗膜状態 ○…膨潤(微)、△…膨潤(小)、×…膨潤(大)

鉛筆硬度: JISK5400準拠

耐酸性: 得られた硬化塗膜を0.1NのH₂SO₄水溶液 0.2mlに55~60℃において2時間接触させた後に、塗膜表面を以下

の基準により目視評価した。

変化が観察されない場合…◎ かすかに痕跡が見られる場合…○ 明確に痕跡が見られる場合…△

耐すり傷性: カネヨ(株)製立ちクレンザー(研削材93%、直鎖アルキルベンゼン系界面活性剤4%含有)と水とを1対3に混合し、二重に重ねたネルに約1cc滴下し、色落ち試験器の撓動ヘッドに固定した。500gの負荷をかけて撓動ヘッドを10往復させた後、テスト部の20°グロスを測定し、グロスリテンションを算出した。評価は以下の基準で行った。

グロスリテンション

5…90以上

4…80以上~90未満

3…70以上~80未満

2…40以上~70未満

1…40未満

【0119】本発明の好ましい態様を挙げれば以下の通りである。

(1) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、成分〔I〕/〔II〕=100固形分重量部/0.2~4固形分重量部である組成物又は方法。

(2) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、成分〔I〕/〔II〕=100固形分重量部/0.5~3固形分重量部である組成物又は方法。

(3) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、成分〔II〕が、グリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、β-オキシ酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸及びクエン酸の少なくとも1種である組成物又は方法。

(4) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、成分〔II〕がリンゴ酸、乳酸及びグリコール酸の少なくとも1種である組成物又は方法。

50 (5) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、

成分〔II〕がリンゴ酸及び乳酸の少なくとも1種である組成物又は方法。

(6) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、樹脂(A)/(B)=100固形分重量部/80~150固形分重量部である組成物又は方法。

(7) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、樹脂(A)/(B)/[(C)及び/又は(D)]=25~55重量%/35~55重量%/5~40重量%である組成物又は方法。

(8) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、
塗料組成物に4級アンモニウム塩触媒を更に添加したものである組成物又は方法。

(9) 上記(8)の4級アンモニウム塩触媒の量が0.1~2重量部/樹脂固形分100重量部である塗料組成*

* 物又は塗膜形成方法。

(10) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、塗料組成物に有機錫化合物を更に添加したものである組成物又は方法。

(11) 本発明の塗料組成物又は塗膜形成方法において、塗料組成物が樹脂(A)/(B)/[(C)及び/又は(D)]=25~55重量%/35~55重量%/5~40重量%で、成分〔I〕/〔II〕=100固形分重量部/0.5~3固形分重量部であり、更に成分〔I〕がリンゴ酸及び乳酸の少なくとも1種であり、かつ4級アンモニウム塩触媒0.1~2重量部/樹脂固形分100重量部を含むものである組成物又は方法。

(12) 上記(11)の成分〔II〕がリンゴ酸である塗料組成物又は塗膜形成方法。